

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 27/50

C 08 g, 20/32

12

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 p, 2

39 b5, 20/32

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 242 007

Aktenzeichen: P 22 42 007.1

Anmeldetag: 26. August 1972

Offenlegungstag: 14. März 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Phthalimidinen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Spoor, Herbert, Dr., 6703 Limburgerhof; Kovacs, Jenö, Dr.,
6712 Bobenheim-Roxheim; Schefczik, Ernst, Dr., 6700 Ludwigshafen

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-OS 1 595 797

GB-PS 1 192 147

DT-OS 1 645 363

US-PS 2 841 591

DT-OS 1 745 367

US-PS 3 479 305

DT-OS 1 962 900

US-PS 3 489 696

DT-OS 2 009 626

ORIGINAL INSPECTED

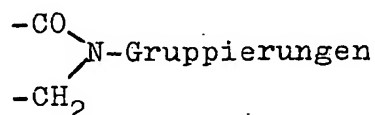
DI 2242007

Verfahren zur Herstellung von Phthalimidinen

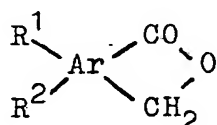
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalimidinen und Phthalimidinamiden durch Umsetzung von Isocyanaten mit Diphthaliden oder Monophthalidcarbonsäuren.

Aus der britischen Patentschrift 1 192 147 ist bekannt, Phthalimidine durch Überführung eines aromatischen Aldehyds in eine Schiff'sche Base und Reaktion der Schiff'schen Base mit Kohlenmonoxid bei 150 bis 300°C in Gegenwart eines Kobaltcarbonyl-Katalysators herzustellen. Die Reaktion unter Anwendung eines Autoklaven ist jedoch umständlich durchzuführen.

Es wurde nun gefunden, daß man Phthalimidine, d.h. Verbindungen mit an benachbarte Kohlenstoffatome eines Benzolkerns gebundenen




in guten Ausbeuten einfach herstellen kann, wenn man Diphthalide oder Monophthalidcarbonsäuren der Formel (I)



wobei

R¹ und R² sowie die $\begin{array}{c} \text{-CO} \\ \diagdown \\ \text{O-Gruppierung} \\ \diagup \\ \text{-CH}_2 \end{array}$

jeweils an benachbarte Kohlenstoffatome eines Benzolkerns gebunden sind,

Ar ein oder zwei verbundene Benzolkerne darstellen, wobei die Benzolkerne auch durch einen Rest X verbunden sein können mit
X = -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, Alkylen oder -NH-CO--CO-NH-

R¹ und R² gemeinsam die Gruppierung

556/71

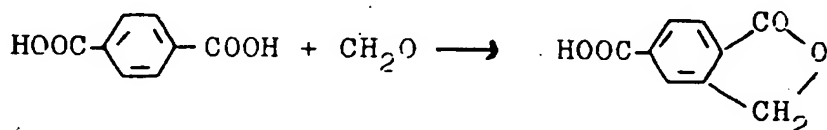
-2-

2242007

$\begin{array}{c} \text{-CO-} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \\ \text{-CH}_2 \end{array}$ oder $R^1 = \text{COOH}$ und $R^2 = \text{H}$ bedeuten,

in wasserfreien polaren Lösungsmitteln mit Isocyanaten umgesetzt, bei Umsetzung mit Polyisocyanaten gegebenenfalls in Gegenwart von aromatischen Polycarbonsäuren. Bevorzugt erfolgt hierbei die Reaktion der Diphthalide oder Monophthalidcarbonsäuren mit einer solchen Menge eines Mono- oder Polyisocyanats, daß auf jede $\text{-CO-O-CH}_2\text{-}$ und COOH- Gruppe mindestens eine Isocyanatgruppe entfällt.

Die erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe der Reaktion verwendeten Diphthalide oder Monophthalide sind leicht in an sich bekannter Art (vgl. J. Org. Chemistry 36 (1971) 689 - 693) durch Umsetzung von Formaldehyd oder Paraformaldehyd mit den entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren zugänglich, wie es beispielsweise die folgende Reaktionsformel zeigt:



Die Erfindung ermöglicht somit insgesamt einen sehr einfachen Weg von gut zugänglichen Ausgangsstoffen zu niedermolekularen und höhermolekularen Phthalimidinen. Während niedermolekulare Phthalimidine sich z.B. durch Oxidation und Hydrolyse in die entsprechenden aromatischen Tri- und Tetracarbonsäuren überführen lassen, z.B. mit Salpetersäure, Chromsäure oder Alkalipermananganaten als Oxidationsmittel, sind höher- und hochmolekulare Phthalimidine oder Phthalimidinamide, wie sie durch die Umsetzung mit Diisocyanaten erhalten werden können interessante Polymere für die Herstellung von Überzügen, insbesondere Drahtlacküberzügen, Laminaten und Fasern.

Die erfindungsgemäße Herstellung von monomolekularen Phthalimidinen bzw. Phthalimidinamiden wird zweckmäßig durch die Umsetzung eines Diphthalids oder einer Phthalidcarbonsäure der Formel I in einem inerten Lösungsmittel mit zwei oder mehreren Mol eines Isocyanats durchgeführt. Als inerte Lösungsmittel kommen dabei

2242007

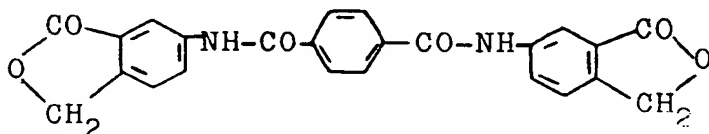
solche in Frage, die bei der Reaktionstemperatur nicht mit den Ausgangsstoffen reagieren, z.B. N-Methylpyrrolidon, Nitrobenzol oder Chinolin. Die Reaktionstemperaturen bei der Umsetzung liegen im allgemeinen zwischen 100 und 250°C. Die Isolierung der Reaktionsprodukte kann vorteilhaft durch Verdünnen mit einem weiteren Lösungsmittel erfolgen. Im Falle der Verwendung von wassermischbarem Lösungsmittel, z.B. von N-Methylpyrrolidon, nimmt man Wasser zum Verdünnen, im Falle der Verwendung von organischen Basen, z.B. von Chinolin, trägt man zweckmäßig das Reaktionsgemisch auf überschüssige wässrige Mineralsäure aus.

Die Herstellung von polymeren Phthalimidinen wird am besten in polaren, wasserfreien Lösungsmitteln, die bei der Reaktionstemperatur nicht mit den Ausgangsstoffen reagieren, durchgeführt, wie in Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphoramid, Dimethylsulfoxid oder ähnlichen Lösungsmitteln, und zwar vorteilhaft in der Weise, daß man bei der erfindungsgemäßen Umsetzung die Temperatur der Lösung langsam bis auf 250°C, vorzugsweise bis 200°C steigert. Bevorzugt wird beim Arbeitsverfahren zur Herstellung der Lösungen die Temperatur im Verlaufe der Reaktion von 25 bis 100°C zu Beginn der Reaktion auf 120 bis 250°C erhöht, vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 10°C je Zeiteinheit, wobei die Zeiteinheit von 10 Minuten bis zu 1 Stunde variieren kann. Die Temperaturänderung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich sein. Durch die Umsetzung erhält man unter CO₂-Abspaltung hochviskose Lösungen. Das Molekulargewicht der Polymeren kann man variieren, indem man die Ausgangsstoffe in äquimolaren Mengen oder einen der Ausgangsstoffe, bevorzugt das Isocyanat bis zu 50 Mol-% Überschuß einsetzt. Polymere mit hohem Molekulargewicht lassen sich am besten herstellen, wenn man die Ausgangsstoffe in äquimolaren Mengen bzw. einen Überschuß an Isocyanaten bis zu etwa 10 Mol-% verwendet.

Will man Lösungen der Polymeren erhalten, ist es am besten, polare Lösungsmittel zu verwenden. Es ist allerdings auch möglich, die Reaktion in wenig polaren Lösungsmitteln z.B. in Chlorbenzol oder Cyclohexanon oder dergleichen auszuführen. Man erhält dabei keine Lösungen, sondern eine Suspension. Auf diese Weise ist es

möglich, Sinterpulver oder Pulverlacke herzustellen. Die viskosen Lösungen, die in polaren Lösungsmitteln erhalten wurden, sind zur Herstellung von Drahtlacküberzügen, glasfaserverstärkten Kunststoffen, Schaumstoffen und Fasern hervorragend geeignet. Es ist allerdings auch möglich, die Polymeren durch Fällung in einem Fällungsmittel, wie Methanol, Toluol oder Wasser, in Pulverform herzustellen und aus dem Pulver durch Drucksintern Preßmassen herzustellen.

Als Diphthalide der Formel (I) verwendet man vorzugsweise 3,3',-4,4'-Diphenylätherdiphthalid, 3,3',4',4'-Diphenylsulfondiphthalid, 3,3',4,4'-Diphenylsulfiddiphthalid, Diphenylmethandiphthalid, Diphenylpropandiphthalid, Benzophenondiphthalid oder Biphthalide der Formel



Als Phthalidcarbonsäuren der Formel (I) verwendet man vorzugsweise Phthalid-5-carbonsäure, Benzophenon-3,4-phthalid-4'-carbonsäure, Diphenylsulfon-3,4-phthalid-4'-carbonsäure, Diphenyläther-3,4-phthalid-4'-carbonsäure, Diphenyl-3,4-phthalid-4'-carbonsäure oder Diphenylpropan-3,4-phthalid-4'-carbonsäure.

Als Mono- bzw. Polyisocyanate können für das erfindungsgemäße Verfahren aliphatische, cycloaliphatische oder bevorzugt aromatische Mono- und Diisocyanate mit im allgemeinen 6 bis ca. 20 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Sehr geeignet sind Phenylisocyanat, Toluolisocyanat, chlorierte Phenylisocyanate, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Nonamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder dergleichen.

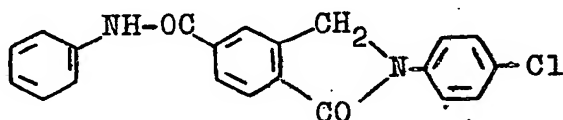
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung mit Diisocyanaten erhaltenen, in Lösungen vorliegenden Polymeren sind im wesentlichen linear und haben eine ausgezeichnete Löslichkeit bei relativ hoher Konzentration. Durch Mitverwendung eines mindestens dreiwertigen Isocyanats, z.B. von 1,5 bis 3 % eines Triisocyanates ist es aber auch möglich, schwach vernetzte Polymere zu erhalten.

Bei der Herstellung der Polyphthalimidine bzw. Polyphthalimidinamiden kann man neben Diphthaliden oder Phthalidcarbonsäuren und Diisocyanaten auch bis zu 50 Mol-% der Phthalide weitere difunktionelle mit Isocyanatgruppen reagierende Ausgangsstoffe einsetzen. Setzt man - bevorzugt aromatische - Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen wie Terephthalsäure oder Isophthalsäure ein, so erhält man amidhaltige Copolymere bzw. Polyphthalimidinamide. Führt man die Polyreaktion in Anwesenheit von Diamino-dicarbonsäuren wie Methylenbisanthranilsäure durch, so erhält man Chinazolidion-Gruppen enthaltende Copolymere. Man kann auch Dioxydicarbonsäuren wie beispielsweise Methylen-bis-salicylsäure einsetzen, wobei man 1,3-Oxazin-2,4-dionhaltige Polymere erhält. Mit Arylen-N,N'-diglycindiester erhält man dagegen Hydantoin-Gruppen enthaltende Makromoleküle. Diese Copolymere haben alle ausgezeichnete thermische Eigenschaften, die die Eigenschaften der Polyphthalimidine hervorragend ergänzen.

In den nachstehenden Beispielen sind, soweit nicht anders angegeben, Teile und Prozente Gewichtseinheiten. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel 1

In einem Glaskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 150 Volumenteile N-Methylpyrrolidon und 1 Volumenteil Pyridin vorgelegt. Dazu gibt man 35 Teile 4-Chlor-phenylisocyanat und 17,8 Teile Phthalid-5-carbonsäure. Man erhitzt auf 100°C und steigert die Temperatur alle Stunden um 20°C bis auf 200°C (Rückfluß). Nach 6 Stunden Kochen gießt man die homogene Lösung auf Wasser, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 37,4 Teile einer nahezu farblosen Verbindung der Formel



Eine Probe wird aus Dimethylformamid und danach aus Nitrobenzol umkristallisiert und zur Analyse gebracht: Schmelzpunkt >360°C

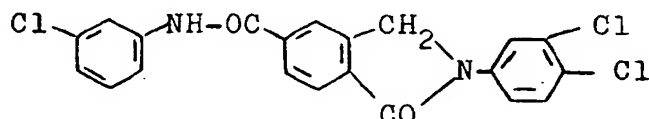
$C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_2$ ber.: Cl 17,9 %, N 7,1 %
(397) gef.: Cl 18,1 %, N 6,9 %.

409811/1129

2242007

Beispiel 2

In einem Rührkolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 250 Volumenteile Chinolin, 17,8 Teile Phthalid-5-carbonsäure und 40 Teile 3,4-Dichlor-phenylisocyanat eingetragen und innerhalb von 4 Stunden auf 235°C erhitzt. Man hält noch 8 Stunden unter schwachem Rückfluß, läßt erkalten und rührt das Reaktionsgemisch in überschüssige 10 % Salzsäure ein. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt, mit 2 % Salzsäure ausgekocht, erneut abgesaugt und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 43,3 Teile einer Verbindung der Formel



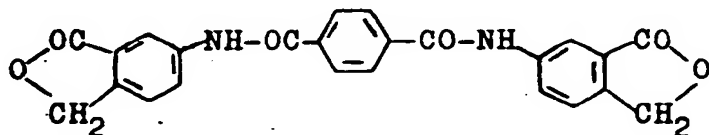
Eine aus Nitrobenzol umkristallisierte Probe schmilzt nicht bis 330°C und zeigt folgende Analysenwerte:

$C_{21}H_{12}Cl_4N_2O_2$ ber.: Cl 30,5 %, N 6,0 %
(466) gef.: Cl 30,0 %, N 6,2 %.

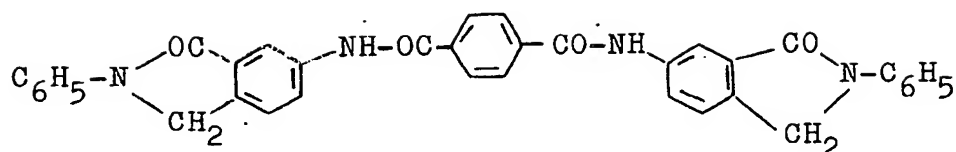
Analoge Verbindungen werden erhalten, wenn man statt des 3,4-Dichlorphenylisocyanats des Beispiels 2 folgende Isocyanate einsetzt: Phenylisocyanat, m-Tolylisocyanat, m-Trifluormethylisocyanat.

Beispiel 3

In einem Rührkolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 500 Volumenteile N-Methylpyrrolidon, 42,8 Teile einer Verbindung der Formel



und 30 Teile Phenylisocyanat vorgelegt. Man erhitzt innerhalb von 4 Stunden zum Sieden und kocht 20 Stunden unter Rückfluß. Nach Erkalten wird abgesaugt, mit warmem Dimethylformamid und mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 44,1 Teile einer Verbindung der Formel



die bis 360°C nicht schmilzt und folgende Analysenwerte gab:

$C_{36}H_{26}N_4O_4$ ber.: N 9,7 %
(578) gef.: N 9,4 %.

Beispiel 4

In einem Glasreaktionsgefäß, das mit einem zentralen Rührer, einer Stickstoffspülung und einem aufsteigenden Kühler ausgestattet ist, bringt man 172 Volumenteile N-Methylpyrrolidon ein. In diesem Lösungsmittel löst man nacheinander 17,8 Teile Phthalid-5-carbonsäure und 25,0 Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Unter Rühren erhitzt man auf einem Ölbad auf 80°C. Die Temperatur wird fortschreitend um 5°C alle 10 Minuten bis auf 200°C erhöht. Dann wird die Temperatur für 5 Stunden bei 200°C gehalten. Man erhält eine hochviskose etwas bräunliche Lösung. Nach Filtrieren unter Stickstoffdruck hat die Lösung eine Inherentviskosität von 0,78 dl/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon bei einer Konzentration von 0,5 g/l).

Diese Polymerenlösung kann nach Verdünnen mit Aromaten für Drahtlacke oder andere Überzüge benutzt werden. Die Polymeren können auch unverdünnt für die Herstellung von Laminaten-Prepreps oder für die Herstellung von Fasern benutzt werden.

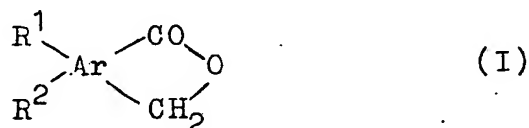
Beispiel 5

In 160 Volumenteile Cyclohexanon werden in einem Glasgefäß mit einem zentralen Rührer, einer Stickstoffspülung und einem aufsteigenden Kühler, 17,8 Teile Phthalid-5-carbonsäure und 25 Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat gegeben. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt, wobei die Monomeren in Lösung gehen. Die Temperatur wird langsam alle 20 Minuten um 10°C, bis auf 160°C erhöht und der Ansatz 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktion beginnt bei etwa 85°C, wobei CO₂-Abspaltung erfolgt. Die Menge des abgespaltenen CO₂ läßt sich mit einer Gasuhr bestimmen. Beim Abkühlen fällt das Polymere als feinteilige Körnung aus, die dann einfach abgesaugt werden kann. Das Polyphthalimidin wird bei

120 bis 200°C getrocknet. Das Produkt kann für die Herstellung von Sinterkörpern verwendet werden. Die Sinterung erfolgt bei 300 bis 380°C unter Drücken von 250 bis 2 500 kp.cm⁻². Man kann das Pulver auch in hochpolaren Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphoramid, auflösen und für Drahtlackierungen oder für die Herstellung von Fasern, Laminaten oder Überzügen verwenden.

Patentansprüche


1. Verfahren zur Herstellung von Phthalimidinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Diphthalide oder Monophthalidcarbonsäuren der Formel I



wobei

R^1 und R^2 sowie die $\begin{array}{c} -CO \\ \diagdown O \\ \diagup CH_2 \end{array}$ -Gruppierung

jeweils an benachbarte Kohlenstoffatome eines Benzolkerns gebunden sind,

Ar ein oder zwei verbundene Benzolkerne darstellen, wobei die Benzolkerne auch durch einen Rest X verbunden sein können mit $X = -O-, -S-, -SO_2-, -CO-,$ Alkylen oder $-NH-CO-$  $-CO-NH-$

R^1 und R^2 gemeinsam die Gruppierung $\begin{array}{c} -CO \\ \diagdown O \\ \diagup CH_2 \end{array}$ oder $R^1 = COOH$ und

$R^2 = H$ bedeuten,

in wasserfreien polaren Lösungsmitteln mit Isocyanaten umgesetzt, bei Umsetzung mit Polyisocyanaten gegebenenfalls in Gegenwart von Dicarbonsäuren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit einer solchen Menge an Isocyanat durchführt, daß auf jede $\begin{array}{c} -CO \\ \diagdown O \\ \diagup CH_2 \end{array}$ und gegebenenfalls $COOH$ -Gruppe

mindestens eine NCO -Gruppe entfällt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diisocyanate mit etwa äquimolaren Mengen der Diphthalide oder Monophthalidcarbonsäuren der Formel I umsetzt.